

Virasto täyttää:

Patenttihakemus nro

Hakemispäivä:

Siirretty alkupäivä:

Tullut julkiseksi:

22.5.98
(Viraston l. m. 7.2.98)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PL 154 (Albertinkatu 25 A)

00181 Helsinki

PATENTTIHAKEMUS

Hakija täyttää:

Hakija(t):

Täydellinen nimi

Kotipaikka (kunta)

Osoite

OY KESKUSLABORATORIO - CENTRALLABORATORIUM AB
Helsinki
PL 70
02151 Espoo

(Jos useat yhdessä hakevat patenttia, ilmoitus siitä, onko joku heistä oikeutettu kaikkien puolesta vastaanottamaan patenttivoraston ilmoitukset)

Asiamies:

Nimi, kotipaikka ja osoite

Seppo Laine Oy
Lönnrotinkatu 19 A, 00120 Helsinki

Keksijä(t):

Nimi ja osoite

Agneta Fuhrmann
Sjundbyvägen 271
02570 Sjöunda

Keksinnön nimi:

(Mikäli mahdollista myös ruotsiksi)

Menetelmä selluloosamassan valkaisemiseksi -
Förfarande för blekning av cellulosamassa

Etu oikeus:

Päivä, maa ja numero

(Täytetään vain, jos hakemus perustuu aikaisempaan hakemukseen)

Jakamalla erotettu hakemus

☐
☐

Kantahakemuksen nro

Lohkaistu

»

Pyydetty alkupäivä

Liitteet:

☒ Hakemuskirjan jäljennös

☒ Selitys 3 kpl:eenä

☒ Vaatimukset suom./~~ruotsi~~ »

☒ Tiivistelmä suom./~~ruotsi~~ »

☒ 3 kpl piirustuslehtiä »

☐ Tarvittavat tiedot PL 8 a 5:n mukaisesta mikro-organismien talletuksesta

☐ Siirtokirja

☐ Valtakirja

☐ Etuoikeustodistus

☐

Helsinki

26. päivänä

marras

kuuta 19 96

Maksut:

☒ Perusmaksu 1200 mk

☒ Lisämaksu jokaisesta 10 ylittävästä patenttivaatimuksesta 2520 mk

☒ Viitejulkaisumaksu 160 mk

☐

Seppo Laine Oy

Allekirjoitus

Christoffer Sundman

VIITEJULKAISUT
VIITEJULKAISUT

Menetelmä selluloosamassan valkaisemiseksi

5 Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista menetelmää valkaistun, hyvät lujuusominaisuudet omaavan selluloosamassan valmistamiseksi.

Tällaisen menetelmän mukaan selluloosamassa käsitellään ainakin yhdessä valkaisu-
vaiheeseen, jossa se saatetaan kosketuksiin otsonin kanssa.

10 Keksentö koskee myös patenttivaatimuksen 26 johdannon mukaisia valkaisusekvenssejä sekä patenttivaatimuksen 31 johdannon mukaista selluloosamassaa.

15 Otsonivalkaistulle havusulfaattimassalle on tunnusomaista ECF-massaa alhaisempi viskositeetti ja noin 10 % huonompi repäisylujuus. Viskositeetin onkin todettu korreloivan hyvin massan repäisylujuuden kanssa samalla massalla verrattaessa. Mikäli massan viskositeettitasoa voitaisiin parantaa, se ilmenesi myös parempana massan lujuutena.

20 Eräänä syynä viskositeetin alenemiseen arvioidaan olevan ei ainoastaan depolymeroitusreaktiot vaan myös otsonoinnissa syntyvät alkalilabiilit karbonyyliryhmät (1). Alkalilabilisuuden seurauksena selluloosaketjun glykosidiset sidokset katkeavat seuraavassa alkalisessa vaiheessa (2).

25 Otsonoidun (Z) massan viskositeettia on ehdotettu parannettavaksi boorihydridi (R)-käsittelyllä mm. OZ-R-P-sekvenssillä (O = happi; P = vetyperoksidi) (3). Boorihydridikäsittely perustuu siihen, että otsonoinnissa massaan muodostuneet alkalilabiilit karbonyyliryhmät pelkistetään boorihydridillä alkalistabiileiksi alkoholiryhmiksi (4). Pelkistysreaktiossa muodostuneet alkoholiryhmät eivät kuitenkaan ole stabiileja vaan ne happeutuvat mm. ilman vaikutuksesta vähitellen takaisin karbonyyliryhmiksi. Lisäksi haittana on boorihydridin korkea hinta ja mahdolliset jätevesien käsittelyongelmat.

30 Muita ehdotettuja menetelmiä on karbonyyliryhmien pelkistäminen alkoholeiksi natrium-ditioniitilla (5), niiden hapettaminen karboksyyli-ryhmiksi kloriitilla (6) tai hydroksyyli-

amiinihydrokloridilla (7).

Yleensä vain harvojen valkaisukemikaalien yhteiskäyttö samassa valkaisuvaiheessa on mahdollista. Useimmiten toinen kemikaaleista on reaktiivisempi, jolloin sen valkaisureaktiot dominoivat. Esim. vetyperoksidi ja klooridioksidi tuhoavat toisensa, minkä seurauksena niiden yhteisvaikutus on heikompi kuin kummankin erikseen.

Peroksimonorikkihappo-käsittelyä (Caa) on ehdotettu otsonivalkaisua edeltäväksi tai sen jälkeiseksi vaiheeksi Caa/Z-E- tai Z/Caa-E-sekvenssissä. Tutkimustulosten mukaan järjestyksellä ei todettu olevan vaikutusta valkaisutulokseen (8, 9).

Otsonia ja peretikkahappoa (Paa) on käytetty peräkkäisinä vaiheina OZPaa-sekvenssissä ja tuloksia on verrattu OZEZ- ja OZP-tuloksiin (10). Massaan käytettiin mm. mäntymassa, jonka kappaluku happivaiheen jälkeen oli 20. Tutkimuksessa ei saavutettu korkeampaa vaaleutta kuin 78 - 81 %, vaikka otsoniannos oli noin 20 kg/ADt ja peretikkahappoannos 20 kg/ADt. Em. tutkimuksessa liotettiin sulfaattimassoja etikkahapossa, johon oli lisätty dimetyylisulfoksidia, ennen kuin otsoni suoritettiin. Liuottimien erityisenä haittana voidaan mainita ongelmat niiden talteenottamiseksi valkaisuodoksista sekä paloturvallisuuskysymykset.

20

Tunnetun tekniikan osalta voidaan edelleen todeta, että peretikkahappoa, otsonia ja happea on myös käytetty yhdessä vaiheessa happamissa oloissa, FI-patenttihakemus 940412 (viitejulkaisu 11). Tunnetun ratkaisun mukaan massa käsitellään ensin peretikkahapolla, joka reagoi ligniinin kanssa ja avaa massan kuiturakenteen. Peretikkahappokäsittelyn takia voidaan otsoniannosta pienentää, jolloin kuituvauriot vähenevät. Käyttämällä pieniä otsoniannoksia massan käsittelyyn uskotaan saatavan vahvempaa massaa kuin mitä kolmi-vaiheisella O-Z-Paa-käsittelyllä on mahdollista. FI-patenttihakemuksen 940412 mukaan suoritetaan otsonoinnin jälkeen alkalinen uuttovaihe joko klooridioksidilla tai peroksidilla.

25

30

Tunnetaan myös valkaisukokeita, joissa massaa on käsitelty otsonilla, peroksidilla ja perhapoilla, kuten peretikkahapolla. Kinell et al. ovat kirjoituksessaan verranneet massoja, jotka on valkaistu peroksidilla yhdistettynä otsonikäsittelyyn, otsoni- ja perhappokäsitte-

lyyn sekä vastaavasti pelkästään perhappokäsittelyyn, klooridioksidilla valkaistuihin massoihin (13). Saatujen tulosten perusteella tekijät toteavat, ettei otsonivalkaisu sovellu hyvien lujuusominaisuuksien omaavien massojen valmistukseen.

- 5 Perhappojen ja vetyperoksidin käyttöä otsonivalkaisun yhteydessä on myös tutkittu Nin ja Ooin toimesta (14). Tarkasteltavat sekvenssit olivat muotoa ZE(O)PaaQP ja ZE(O)QPPaa. Koetulostensa perusteella Ni ja Ooi ehdottivat, että vetyperoksidia käytettäisiin ennen perhappoa valkaisun varhaisissa vaiheissa, joissa jäännösligniiniä on runsaasti.
- 10 Täydellisyyden vuoksi voidaan vielä mainita, että otsonoinnin selektiivisyyttä on ehdotettu parannettavan siten, että otsonointi tehdään käyttämällä liuottimena esimerkiksi alkoholia, aldehydiä tai karboksyylihappoa. Liuottimien käytön tarkoituksena on lähinnä otsonoinnissa syntyvien haitallisten radikaalien sieppaaminen. Muita ehdotettuja liuottimia ovat urea-metanoli, metanoli, DMF ja DMSO. Nämä ovat kuitenkin kalliita ja jätevesikäsittelyn ja kiertojen sulkemisen kannalta hankalia ratkaisuja.
- 15

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan aivan uudenlainen menetelmä selluloosamassan otsonivalkaisemiseksi.

20

Keksinnön tarkoituksena on myös saada aikaan uusia valkaisu-sekvenssejä sekä ominaisuuksiltaan aivan uudenlainen massa.

25

Esillä oleva keksintö perustuu siihen yllättävään seikkaan, että käsittelemällä otsonoitu massa happamissa oloissa hapettimella voidaan massan alkalilabilisuutta vähentää tai poistaa kokonaan. Hapan vaihe voidaan suorittaa pesun jälkeen tai ilman erillistä pesuvaihetta. Tämän jälkeen uutetaan massaan jäänyt jäännösligniini alkalisissa oloissa kiuduista ilman, että selluloosaketju katkeaa. Alkalikäsittely voidaan tehdä ilman pesua tai pesuvaiheen jälkeen, peroksidilla ja/tai hapella vahvistettuna.

30

Käsittelyn avulla voidaan erään edullisen sovellutusmuodon mukaan tuottaa täysvalkaistua selluloosamassaa (ISO-vaaleus yli 87,5), jonka kappaluku on pienempi kuin 2, viskositeet-

ti on suurempi kuin 600 ml/g, repäisyindeksi (T70) on yli 13 mN·m²/g ja zero-spanvetoindeksi (T70), määstä arkista mitattuna on yli 100 N·m/g.

5 Keksinnön toteuttamiseen voidaan käyttää valkaisuensejää, jotka sisältävät Z-, Paa- ja P- ja/tai E-vaiheet tässä järjestyksessä, jolloin oleellista on, ettei Z-vaihetta seuraa alkali-
nen käsittelyvaihe ennen kuin otsonoitua massaa ensin on käsitelty hapettavalla kemikaa-
lilla, lähinnä peroksidikaanihapolla.

10 Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaisille valkaisuensejoille on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 26 tunnusmerkkiosassa, ja keksinnön mukaiselle selluloosamassalle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 31 tunnusmerkkiosassa.

Kuten edellä todettiin, keksinnön avulla vähennetään massan alkalilabiilisuutta saattamalla otsonoitu massa kosketuksiin hapettavan valkaisu-kemikaalin kanssa happamissa olosuhteissa. Vaikka emme täysin tunne valkaisu-prosessin toimintamekanismia, näyttää ilmeisel-

20 tä, että massan karbonyyliryhmien määrä vähenee tällaisen käsittelyn yhteydessä, jolloin glykosidisten sidosten hydrolysoituminen happamia käsittelyvaiheita seuraavassa alkali-vaiheessa on vähäisempää. Tulosta on sinänsä pidettävä yllättävänä, koska on ennestään tunnettua, että selluloosamassan karbonyyliryhmäpitoisuus kasvaa peroksimuura-

25 haishappo- ja peroksietikkahappokäsittelyn seurauksena. Kuten alla esitettävistä koetulok-sista käy ilmi, keksinnön mukaan valkaistavien massojen karbonyylipitoisuudet kaksinker-taistuvat otsonoinnissa, minkä jälkeen massojen karbonyylipitoisuus kuitenkin selvästi laskee 10 - 15 %:lla (jopa 20 %) otsonointia seuraavan peretikkahappokäsittelyn ansiosta. Pesemällä massa otsoni- ja peretikkahappovaiheiden välillä voidaan karbonyylipitoisuutta edelleen vähentää (vajaalla 30 %:lla).

30

Karbonyyliryhmien vähenemisen lisäksi, keksinnön mukaisella ratkaisulla vähennetään alkalisisissa olosuhteissa liukenevien hiilihydraattien määrää. Liuenneiden hiilihydraattien

määrä vähennetään ainakin 30 %:lla verrattuna tilanteeseen, jossa massaa käsitellään otsonivaiheen jälkeen alkalisissa olosuhteissa. Estämällä hiilihydraattien liukeneminen voidaan tällöin samalla parantaa repäisylujuutta, yksittäisten kuitujen lujuuutta (zero-span), saantoa sekä vähentää liuenneiden aineiden määrää suodoksessa.

5

Keksinnön avulla saavutetaan muitakin huomattavia etuja. Niinpä menetelmässä ei käytetä orgaanisia liuottimia tai muita radikaalisieppaajia koska haitallisten reaktioiden seurauksena muodostuneet karbonyyliryhmät poistetaan keksinnön mukaisella jälkikäsittelyllä.

10

Keksinnön mukaisessa menetelmässä päästään korkeisiin vaaleustasoihin alentamalla massan jäännösligniinipitoisuus ennen otsonikäsittelyä ja suorittamalla alkalinen käsittely valkaisun lopuksi, jolloin massan vaaleus saadaan tasolle 85 - 92 % (esim. OOPaaO, OOPaaE). Suorittamalla alkalinen käsittely suoraan Paa-käsittelyn jälkeen voidaan lisäksi reagoimatonta peroksidia hyödyntää korkeassa pH:ssa ja vaaleutta siten nostaa.

15

Verrattuna viitejulkaisussa 11 esitettyyn ratkaisuun esillä-olevassa menetelmässä voidaan käyttää suuriakin otsoniannoksia, kunhan massan jälkikäsittely suoritetaan happamalla hapetuskäsittelyllä, esim. peretikkahapolla. Koska otsonin käyttö valkaisukemikaalina on pitkällä tähtäimellä suhteellisen edullista, esillä oleva keksintö tuo mukanaan myös taloudellisia etuja.

20

Eräänä erityisen tärkeänä lisäetuna voidaan vielä mainita mahdollisuus yhdistää esillä oleva valkaisu prosessi prosessivirtojen kiertojen sulkemiseen. Niinpä peroksihappokäsittelyä välittömästi seuraavan alkalisen uuttovaiheen suodos voidaan kierrättää jopa sellaiseen happidelignifiointiin tai se on helposti käsiteltävissä soodakattilassa.

25

Esillä olevaa keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja sovellutusesimerkkien avulla. Oheen liitetyissä piirustuksissa on sovellutusesimerkkien tulosten graafiset esitykset, jolloin

30

kuviossa 1 on esitetty massan delignifioituminen eri valkaisusekvensseillä, kuviossa 2 on esitetty vaaleuden kehittyminen, kuviossa 3 on esitetty vetyperoksidin kulutus valkaisusekvenssin viimeisessä P-vaiheessa,

kuviossa 4 on esitetty valkaistujen massojen repäisyindeksit ja kuviossa 5 on esitetty valkaistujen massojen zero-span märkäindeksit.

Keksinnön mukaan selluloosamassan valkaisusekvenssi sisältää mm. seuraavat vaiheet:

- 5 – Z/Paa/P,
- Z–Paa/P,
- Z/Paa–P,
- Z/Paa/E,
- Z/Paa–E
- 10 – Z/Paa/EP,
- Z/Paa/E_R,

- 15 jolloin Z tarkoittaa otsonivaihetta, Paa tarkoittaa peroksihappovaihetta, P tarkoittaa peroksidivaihetta, E tarkoittaa alkalista uuttovaihetta, R tarkoittaa alkalista vaihetta, jossa käytetään boorihydridiä, O tarkoittaa happidelignifiointivaihetta ja “–” tarkoittaa pesuvaihetta. Edullisesti Z-vaihetta edeltää peroksidi- (P) tai paineistettu (PO)-peroksidivaihe.

- 20 Keksinnön mukaan massan pH-arvon ei anneta nousta emäksiselle puolelle otsonikäsitelyn ja hapettavalla valkaisukemikaalilla suoritettavan käsittelyn välillä, jolloin voidaan välttää otsonin muodostamien alkalilabiilien ryhmien aiheuttaman hiilihydraattien liukeneminen alkalisen käsittelyn vaikutuksesta.

- 25 Otsonikäsitely ja käsittely hapettavalla valkaisukemikaalilla suoritetaan samassa tai eri valkaisu vaiheessa. Otsonikäsitely ja käsittely hapettavalla valkaisukemikaalilla voidaan suorittaa ainakin oleellisesti samanaikaisesti, tai massa käsitellään ensin otsonilla ja sitten hapettavalla valkaisukemikaalilla. Mitään ongelmia otsonin ja peroksihappojen yhteiskäytön osalta ei olla havaittu.

- 30 Keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan jaetaan valkaisussa käytettävä kokonais- hapetusekvivalenttimäärä ainakin likimain tasan otsonoinnin ja peroksihappokäsittelyn välillä. Niinpä tyypillisesti otsonin käyttömäärä vastaa 30 - 90, edullisesti noin 40 - 70 %, valkaisussa käytettävistä hapetusekvivalenteista, ja peroksihapon käyttömäärä vastaa 70 -

10, edullisesti noin 60 - 30 %, valkaisussa käytettävistä hapetusekvivalenteista.

Hapettavana valkaisukemikaalina käytetään keksinnön mukaan peroksihappoa, kuten alempaa peroksialkaanihappoa, etenkin permuurahaishappoa, peretikkahappoa tai perpropionihappoa, tai peroksimonorikkihappoa (Caro's acid) tai näiden seoksia. Peretikkahappo, joka edustaa erittäin edullista peroksialkaanihappoa, valmistetaan etikkahaposta ja vetyperoksidista moolisuhteessa 1:1 - 1:2 käyttämällä pientä rikkihappomäärää katalysaattorina. Peretikkahappo käytetään tasapaino- tai tislattuna tuotteena. Peretikkahappovaiheen tyypillisiä oloja ovat peretikkahappoannos 2-40 kg/BDt, pH 3-8, lämpötila 50-90 °C, viive 30 min - 6 tuntia. Peretikkahappovaiheeseen voidaan tarvittaessa lisätä lisäaineita 0,5-3 kg/BDt, kuten magnesiumsulfaattia ja/tai kelatointiaineita kuten DTPA tai EDTA. Erityisen edulliseksi olosuhteiksi peroksihappokäsittelylle ovat seuraavat: pH: 4,5 - 7; reaktioaika: 30 - 180 min; lämpötila: 50 - 80 °C.

15 Otsonivaiheen tyypillisiä oloja on massan sakeus 1- 40 %, eli matala-, keski- tai suursakeus, kaikkia voidaan käyttää. Valkaisuun käytettävä otsonikaasu on otsonin ja hapen seos, yleensä seoksesta 5-15 % on otsonia. Otsonointi-pH on optimaalisesti 2-5, mieluiten noin 3. pH:n säätämiseen käytetään yleensä rikkihappoa, mutta myös orgaanisten happojen käyttö on mahdollista. Hyvin pienillä otsoniannoksilla, alle 2 % voidaan käyttää korkeampaa pH:ta 5-10. Tällöin osa otsonista hajoaa ja annosta on nostettava hukkakulutuksen takia. Lämpötila otsonivaiheessa voi olla 0-80 °C. Teollisessa käytössä otsonivaiheen lämpötila on noin 50-70 °C. Korkean lämpötilan vaikutus on samankaltainen kuin korkean pH:n. Otsoniannokset ovat 0,5-15 kg/BDt, tavallisesti 2-6 kg/Bdt. Otsoniannos riippuu otsonivaiheeseen tulevan massan kappatasosta. Korkea kappaluku vaatii suurempi annos kuin matala.

Erään edullisen sovellutusmuodon mukaan massa pestään vedellä otsonivaiheen ja peroksihappovaiheen välillä, kunnes siitä tulee neutraali tai vain lievästi hapan. Välipesulla voidaan liuenneiden hiilihydraattien määrää edelleen vähentää, repäisyindeksiä kasvattaa, vaaleutta parantaa sekä ilmeisesti myös karbonyyliryhmien pitoisuutta alentaa. Pesu voidaan suorittaa sinänsä tunnetulla tavalla yksi- tai usempivaiheisena, jolloin pesukertojen välillä vesi syrjäytetään massasta suodattamalla.

Alkaliseen vaiheeseen tuodaan massaa, jonka karbonyyliryhmien määrä on vähentynyt ainakin 10 %:lla, tavallisesti ainakin 15 %:lla otsonivalkaisun tasosta. Eräät tyypilliset sulfaattimassat sisältävät tällöin vähemmän kuin 14 mekv karbonyyliryhmiä massan kg kohti, kun massan valkaisuun on käytetty 625 kg hapetusekvivalenttia (OXE)/tonni .

5

Keksinnössä peroksihappovaiheen jälkeen suoritettava alkalinen käsittelyvaihe käsittää minkä tahansa sinänsä tunnetun käsittelyvaiheen, jossa massan pH-arvo nostetaan emäksiselle puolelle eli ainakin pH-arvoon 8, edullisesti noin pH-arvoon 10 - 12.

10

Sopivia emäksisiä vaihteita ovat esim. alkaliuuttovaihe, josta yleisesti käytetään lyhennystä E ja johon mahdollisesti yhdistetään käsittely jollain kemikaalilla, kuten boorihydridillä (R) tai peroksidilla (P); happivaihe (= O); vetyperoksidivaihe (P, PO) sekä näiden yhdistelmät. Alkalisen vaiheen olosuhteet ovat vastaavat kuin tunnetuissa valkaisu-sekvensseissä.

15

Boorihydridin annostus on yleensä noin 0,1 - 10 kg/BDt. Peroksidin käyttömäärä on yleensä 5- 60 kg/BDt (0,5 - 6 %), joka määrä voidaan jakaa otsonointia edeltävän peroksidivaiheen ja perihappokäsittelyä seuraavan peroksidivaiheen välillä.

20

Yhteenvedona edellä esitetystä voidaan todeta, että erään edullisen sovellutusmuodon mukaan otsonivaiheessa käytetään noin 1 - 8 kg otsonia/BDt (0,1 - 0,8 %), perihappovaiheessa käytetään noin 1 - 30 kg perihappoa/BDt (0,1 - 3 %), otsonivaihetta edeltävässä peroksidivaiheessa käytetään noin 5 - 30 kg vetyperoksidia/BDt (0,5 - 3 %) ja perihappoa seuraavassa peroksidivaiheessa käytetään noin 1 - 20 kg vetyperoksidia/BDt (0,1 - 2 %).

25

Otsonivalkaisuun tuotava valkaistava massa on kemiallinen, kemimekaaninen tai mekaaninen selluloosamassa. Esimerkkinä varsin tavanomaisesta massasta voidaan mainita happidelignifioitu sulfaattimassa, etenkin happidelignifioitu havupuumassa. Happidelignifioinnin lisäksi massalle voidaan, otsonointia seuraavien käsittelyvaiheiden mukaan, suorittaa myös muita käsittelyitä, kuten entsyymi-, kompleksinmuodostaja- sekä peroksidikäsittely. Esimerkkeinä otsonointia edeltävistä valkaisu-vaiheista voidaan siksi mainita seuraavat sekvenssit:

30

- O/O-X/Q-(PO),
- O/O-X/Q-P,

– O-O-Q-P sekä

– O/O-X-Z/Paa/Q-P,

5 jolloin X tarkoittaa massan käsittelyä entsyymillä ja Q tarkoittaa kompleksinmuodostajan lisäysvaihetta. O, P, PO, Paa ja Z tarkoittavat samaa kuin yllä.

Otsonointivaiheeseen tulevan valkaistavan massan kappa-arvo on tyypillisesti noin 2 - 16, edullisesti noin 2 - 10.

10 Esillä olevan keksinnön mukaisen käsittelyn mukaan saadaan massa, jolla on varsin hyvät lujuusominaisuudet ja, käytettävän valkaisusekvenssin mukaan, ainakin 85 yksikön, taval-
lisesti yli 87 yksikön ISO-vaaleus. Massan kappaluku on pienempi kuin 2, jopa alle 1,8,
viskositeetti on suurempi kuin 620 ml/g, peroksihappokäsittelyn lämpötilan mukaan
päästään jopa lähelle 700 ml/g, repäisyindeksi (T70) on yli 14 mN·m²/g ja zero-spanve-
15 toindeksi märästä arkista määritettynä (T70) on yli 105 N·m/g. Pesemällä massa peroksi-
happovaiheen ja alkalisen vaiheen välillä voidaan zero-spanvetoindeksi (märästä arkista
mitattuna) nostaa lähes arvoon 115 N·m/g. Repäisyindeksi on edullisesti yli 14,5 mN·m²/g.

20 Kuten edellä on todettu, keksinnön mukaiset valkaisusekvenssit sopivat yhdistettäväksi kiertojen sulkemiseen. Tämä koskee etenkin niitä sekvenssejä, jotka eivät sisällä erillistä kompleksinmuodostajavaihetta (Q). Alkaliuuttovaiheen suodos otetaan talteen ja ainakin osa siitä kierrätetään selluloosamassan keittoon, happidelignifointiin tai valkaisuun.

25 Mikäli alkalikäsittely tehdään suoraan happamien vaiheiden jälkeen suodosten käsittely ja kiertojen sulkeminen helpottuu. Kiertojen sulkemisen kannalta esim. seuraavat keksinnön mukaiset sekvenssit ovat erityisen edullisia: OOPaa/Z/Paa/E, OOQPZ/PaaO ja OOQPZ-/Paa/E. Koska peroksidivalkaisussa kelatointiaineiden käyttö on välttämätöntä haitallisten metalli-ionien hallitsemiseksi ja viskositeetin säilyttämiseksi, vähentää em. keksinnön mukaisen E- tai O-päätyisen sekvenssin kelatointiaineiden käyttöä.

30

Erästä edullista vaihtoehtoa edustaa sovellutusmuoto, jossa alkalinen vaihe suoritetaan perhappokäsittelyn jälkeen ilman välipesua, jolloin alkaliuuttovaiheen suodokseen jää

ainakin jonkin verran perhappoja, jotka muodostavat vetyperoksidia. Tällainen suodos voidaan kierrättää suoraan happidelignifiointiin ja sopiviin peroksidivaiheisiin.

5 Haluttaessa välttää kokonaan kelatointiaineiden käytöstä voidaan keksinnön mukainen sekvenssi, kuten OOX_{Paa}/Z/_{Paa}/O, ottaa käyttöön, jossa X on entsyymikäsitelty. Entsyymeinä käytetään lähinnä hemisellulaasi- tai ligninaasityyppisiä entsyymejä, kuten ksylanaaseja ja/tai mannanaaseja sekä lakkaasia.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

10

Esimerkki 1

Kokeet tehtiin tehdasvalmisteisella havusulfaattimassalla. Peretikkahapon tasapainoliuos valmistettiin 50 %:sesta vetyperoksidista ja 100 %:sesta etikkahaposta. CH₃COOH : H₂O₂ -moolisuhde oli 1,67. Keitetyn havusulfaattimassan kappaluku oli 24,1, vaaleus 32,8 % ja viskositeetti 1050 ml/g. Massa delignifioitiin O/O-Q-sekvenssillä kappalukuun 10, minkä jälkeen valkaisua jatkettiin PO-vaiheella.

PO-massan kappaluku oli noin 6, vaaleus noin 75 % ja viskositeetti 760-790 ml/g.

20 Tämän jälkeen massa valkaistiin keksinnön mukaisilla sekvensseillä sekä niiden vertailusekvensseillä: Z-P-, Z/_{Paa}-P-, Z-Paa-P-, Z/D-P-, Z/R-P- ja D-EOP-D-sekvensseillä. Koesarjassa kemikaaleja annosteltiin Z-, Z/_{Paa}-, Z-Paa- ja Z/D-vaiheisiin hapetusekvivalentteina laskettuna aina sama määrä, 625 kg OXE/BDt. Otsonia annosteltiin peroksietikkahapon tai klooridioksidin suhteen suhteessa 50:50 kokonais-OXE-annoksesta laskettuna.

25 Boorihydridiä annosteltiin Z/R-vaiheeseen optimointikokeiden perusteella 10 kg/BDt ja otsonia 5 kg/BDt .

Valkaisuolot on koottu taulukkoon 1.

**Taulukko 1. O/O-, Q-, PO-, Z-, Z/Paa-, Z-Paa-, Z/D-, Z/R-, P- ja D-EOP-D-
valkaisuvaiheissa käytetyt olot**

5

Vaihe	Sakeus %	Lämpötila °C	Aika min	Alku- pH	Kemikaaliannos kg/BDt
O/O	10	100	45/60		NaOH 25/10, MgSO ₄ 5, O ₂ -paine 8/6 bar
Q	8	80	60	5	DTPA 3
PO	12,5	90	120		H ₂ O ₂ /NaOH 20/20, DTPA/MgSO ₄ 2/2,5, O ₂ -paine 6 bar
Z	12,5	50	10	3	O ₃ 5
Paa	12,5	70	120	5	Paa 23,8, DTPA/MgSO ₄ 2/2,5
Z/Paa	12,5/10	50/50	10/180	3/5	O ₃ /Paa 2,5/12,7, DTPA/MgSO ₄ 2/2,5
Z-Paa	12,5/10	50/70	10/120	3/5	O ₃ /Paa 2,5/12,8, DTPA/MgSO ₄ 2/2,5
Z/D	12,5/10	50/50	10/60	3/3	O ₃ /ClO ₂ 2,5/4,2
Z/R	12,5	50/50	10/60	3/10	O ₃ /NaBH ₄ 5/10
P	12,5	90	180	10,3	H ₂ O ₂ /NaOH 15/20, DTPA/MgSO ₄ 2/2,5
D	8,0	69	60	-/2,6	ClO ₂ 19,2/
EOP	10,0	70	60	-/10,1	NaOH, H ₂ O ₂ 3
D	10,0	75	180	-/4	ClO ₂ 20

10

15

20

Massojen ominaisuudet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Z-, Z/Paa-, Z-Paa-, Z/D-, Z/R- ja D-EOP-D-massojen ominaisuudet

	O/O-Q-PO	Z-P	Z/Paa-P	Z-Paa-P	Z/D-P	Z/R-P	D-EOP-D
Kappaluku	6	1,4	2,5	1,1	1,4	1,7	0,8
Vaaleus, %	75	88,9	81,7	88,9	91,1	89,5	88,1
Stand. visk., ml/g	780	610	650	680	680	680	730
Borih. visk., ml/g	770	670	650	680	680	680	730
Δ visk., ml/g*)	10	60	0	0	0	0	0
Saanto, %	99,3	89,9	99,1	99,1	99,0	99,4	ei määr.
P-kulutus, kg/BDt	10,2	5,9	2,8	4,9	5,8	4,4	

*) Boorihydridi- ja standardiviskositeetin erotus.

Tulokset osoittavat, että otsoni, peretikkahappo, klooridioksidi (hapettimia) ja boorihydridi (pelkistin) toimivat hyvin yhdessä. Z- ja Paa-vaiheiden välinen pesu paransi jonkin verran delignifioitumista. Lisäksi Z/Paa-P- ja Z-Paa-P-valkaisuissa viimeisen P-vaiheen H_2O_2 -kulutukset olivat noin 5 kg/BDt. Z-P-valkaisussa kulutukset olivat huomattavasti korkeammat. Massojen karbonyyli- ja karboksyyliipitoisuudet sekä standardi- ja boorihydridiviskositeettien väliset erot on koottu taulukkoon 3.

Taulukko 3. Z-, Z/Paa-, Z-Paa-, Z/D- ja Z/R-massojen karbonyyli- ja karboksyyliipitoisuudet sekä standardi- ja boorihydridiviskositeettien väliset erot

Sekvenssi		Z	Z/Paa		Z-Paa		Z/D		Z/R	
Massa	PO	Z	Z	Paa	Z	Paa	Z	D	Z	R
Karbonyyliipitoi. mmol/kg	8,9	17,2	15,2	12,0	14,3	10,9	15,2	15,5	17,2	2,4
Stand. visk., ml/g	780	650		680		710		720	650	710
Boroh. visk., ml/g	790	710		700		710		740		
Δ visk. (boroh.-stand.), ml/g	10	60		20		0		20		60

Kuten taulukosta ilmenee, massan karbonyyliipitoisuus kaksinkertaistuu otsonoinnissa. Z-vaihetta seuraavassa Paa-käsittelyssä Z/Paa-sekvenssissä karbonyyliipitoisuus pienenee

(15,8 -> 12,0 mmol/kg). Välipesu otsoni- ja Paa-vaiheiden välillä (Z-Paa) pienensi vielä jonkin verran karbonyylipitoisuutta (14,3 -> 10,9 mmol/kg) Paa-käsittelyn jälkeen. Otsonivalkaistun massan Paa-käsittelyssä alkalilabilisuus vähenee merkittävästi, mikä myös ilmenee siinä, että boorihydridi- ja standariviskositeettien välinen ero on ainoastaan 0-20 ml/g.

Taulukossa 4 on esitetty massojen valkaisutulokset ja paperitekniset ominaisuudet vetoindeksitasossa 70 N·m/g (T70).

Taulukko 4. Z-P-, Z/Paa-P-, Z-Paa-P-, Z/DP-, Z/R-P-, Paa-P- ja D-EOP-D-valkaisutulokset ja paperitekniset ominaisuudet

Sekvenssi	Kappalu	Vaaleus %	PFI kierr. (T70)	Rep.ind. (T70) mN·m ² /g	Zero-span kuiva (T70) N·m/g	Zero-span märkä (T70) N·m/g
PO-massa	6,0	75,0				
Z-P	1,4	88,9	1963	13,1	149	91
Z/Paa-P	1,5	87,8	1577	14,1	144	105
Z-Paa-P	1,1	88,9	1533	14,5	139	114
Z/DP	1,4	91,1	1630	14,8	149	113
Z/RP	1,7	89,5	1916	15,2	150	108
Paa-P	1,7	87,7	1935	14,8	156	114
D-EOP-D	0,8	88,1	1785	14,3	143	124

Taulukon tulokset on myös esitetty graafisesti kuvioissa 1, 2, 4 ja 5.

Kuviossa 3 on esitetty vetyperoksidin kulutus Z-P-, Z/x-P-, ZxP-, x/Z-P ja Paa-P-sekvenssien viimeisessä vaiheessa.

Taulukko osoittaa, että TCF₂-massan lujuutta voidaan parantaa 13-16 % lisäämällä otsonivaiheeseen happamissa oloissa hapettava käsittely peretikkahappoa (Paa), klooridioksidia (D) tai pelkistävä käsittely boorihydridiä (R) ilman välipesua. Vielä parempi kappareduktio, vaaleus ja repäisyindeksi kuin Z/Paa-P-massalla saavutettiin Z-Paa-P-massalla, kun välipesua käytettiin. Z-Paa-P-massojen kastelluista arkeista mitatut zero-spanvetoindeksit olivat 14-23 yksikköä (15-25 %-ia) suuremmat kuin Z-P-massan.

Esimerkki 2

O-Q-O-P1-tehdasmassa valkaistiin P-Z-P-, P-Paa/Z-P-, P-Paa/Z/Q-P-, P-Z/Paa-P-, P-Z/R-P- ja P-Paa-P-sekvensseillä. Z/x-P-sekvensseissä (x = Q, Paa, Caa and NaBH₄) käytetyt olosuhteet ilmenevät taulukosta 5.

Taulukko 5. Z-, Paa-, Z/x-, x/Z- ja P2-vaiheissa käytetyt valkaisuolosuhteet

Vaihe	Kemikaali kg/BDt	DTPA- /MgSO ₄ kg/BDt	Loppu- pH	Lämpötila °C	Viive min	Massan sa- keus %
Z	5		3	50		12,5
Z/Q	5/2		3/5	50/50	/60	12,5/12,5
Paa/Z	varied	2/2,5/	3,8/3,5	50/50	60- 180/	12,5/12,5
Z/Paa	2,5/11,9	/2/2,5	3/5	50/50	/180	12,5/10
Z/R	5/10		3/10	50/50	/60	12,5/12,5
Paa	23,8	2/2,5	5	180-90	120	12,5
P	H ₂ O ₂ /NaOH 20/15	2/2,5		90	180	12,5

Massojen karbonyylipitoisuudet ja viskositeettiominaisuudet on koottu taulukkoon 6.

Taulukko 6. Massojen karbonyylipitoisuudet ja viskositeetit.

Vaihe	Z	Paa/Z	Z/R	Z/Paa	Paa
Kemikaaliannos, kg/BDt	5,0	11,9/2,5	5/5	2,5/11,9	24
Karbonyylipitoisuus, mmol/kg	15,8	12,9	9,8	11,3	9,9
Stand. viskositeetti, ml/g	660	690	700	720	750
Boroh. viskositeetti, ml/g	720	730	700	740	750
Δ visk. (boroh.-stand.), ml/g	60	40	0	20	0

Z-massan korkea karbonyylipitoisuus heijastuu selvästi boorihydridi- ja standardivis-

kositeetin väliseen eroon, joka oli 60 ml/g. Z/Paa-ja Z/R-massoilla vastaava ero oli merkittävästi pienempi (0-20 ml/g).

Massojen kappaluvut, vaaleudet ja paperitekniset ominaisuudet on koottu taulukkoon 7.

5

Taulukko 7. Massojen valkaisu tulokset ja paperitekniset ominaisuudet (T70 = PFI-jauhatus vetoindeksitasolle 70 N·m/g)

10

Sekvenssi	Kappaluku	Vaaleus %	PFI kierr. (T70)	Rep.ind. (T70) mN·m ² /g	Zero-span kuiva (T70) N·m//g	Zero-span märkeä (T70) N·m/g
P1 pulp	6,8	75,8	939	13,4	147	121
ZP	1,8	88,3	1642	12,1	144	102
Paa/ZP	1,8	88,0	1840	12,3	138	101
Paa/Z/QP	2,0	87,9	1517	12,3	142	100
Z/PaaP	1,8	88,0	1467	13,2	150	109
Z/RP	2,0	88,9	1417	13,0	150	102
PaaP	1,9	88,0	1659	12,9	138	115

20

Kuten taulukosta 8 käy ilmi, keksinnön mukaisella sekvenssillä valkaistun Z/PaaP-massan repäisyindeksi on 1,2 yksikköä korkeampi kuin vertailusekvenssin ZP:n vastaava arvo.

25

Esimerkki 3

30

Keksinnön mukaisissa valkaisu kokeissa käytettiin tehtaalla happidelignifioitu (O) havusulfaattimassa, jonka kappaluku oli 16 ja viskositeetti 810 ml/g. Tämän jälkeen massa kelatoitiin EDTA:lla (Q) pH:ssa 5 ja esivalkaistiin hapella paineistetussa peroksidivaiheessa (PO). Peroksidivaiheessa vetyperoksidiannos oli 20 kg/BDt (kulutus 13 kg/BDt), alkaliannos 20 kg/BDt, pH 10,5, lämpötila 80 °C, viive 180 min ja paine noin 6 bar. Lisäaineina oli DTPA 5,5 kg/BDt ja MgSO₄ 2,5 kg/BDt. Kappaluku laski käsittelyn jälkeen tasolle 5,6.

35

Otsonivalkaisu (Z) suoritettiin keskisakeudessa otsoniannoksella 0,5 kg/BDt (kulutus 3,6-4,0 kg/BDt), 50 °C:ssa ja pH:ssa 3. Peretikkahappovaihe (Paa) suoritettiin ilman välipesua

tislatulla peretikkahappotuotteella 5, 15 tai 20 kg/BDt annoksilla (kulutus 5, 10 ja 12 kg/BDt), 70 °C:ssa, viiveellä 180 min ja pH:ssa 5. Seuraavassa alkaliuuttovaiheessa (E), joka sekin suoritettiin ilman välipesua, NaOH-annos oli 20 kg/BDt, mikä nosti pH:n tasolle 10,5. Viive oli 60 min ja lämpötila 70°C.

5

Z/Paa/E-vaiheiden jälkeen massat pestiin ja niiden pH asetettiin tasolle 4,5 rikkidioksidilla.

10

Yhdessä kokeessa E-vaihetta tehostettiin pienellä peroksidilisäyksellä (3 kg/BDt), Ep-vaihe. Toisessa kokeessa E-vaiheessa käytettiin boorihydridilisäystä (0,5 kg/BDt). Pienimmällä peretikkahappoannoksella 5 kg/BDt käytettiin E-vaiheen sijasta peroksidivaihe (P) ilman välipesua, vetyperoksidiannos oli 10 kg/BDt (kulutus 5 kg/BDt).

15

Vertailuksi suoritettiin samalle otsonoidulle massalle alkalinen peroksidivaihe (P) ilman hapettavaa välikäsittelyä happamissa oloissa. Sekvenssinä oli siten O/O-Q-PO-Z-P. Käsitelyjen vaikutukset massojen viskositeetteihin on esitetty alla olevassa taulukossa. Tuloksia vahvistettiin suorittamalla kaksi eri koesarjaa (taulukko 8).

Taulukko 8. Keksinnön mukaisten valkaisu-sekvenssien vaikutukset valkaistun sulfaattimassan ominaisuuksiin. T70 = vetoindeksitasossa 70 N·m/g

5		Kappa-luku	Vaaleus %	Stand. visk. ml/g		Kappa-luku	Vaaleus %	Stand. visk. ml/g
	<u>Sarja 1.</u>				<u>Sarja 2.</u>			
	Z-P (vrt)	1,7	88,9	580	Z-P (vrt)	1,6	88,0	590
	Z/Paa/E	1,2	88,7	650	Z/Paa/E	1,2	87,8	630
	Z/Paa/E _P	1,2	89,1	650				
10	Z/Paa/E _R	1,3	88,7	670	Z/Paa/E _R	1,3	88,1	650
	Z/Paa/P	1,6	88,7	620	Z/Paa/P	1,4	88,1	610

15

Repäisyindeksi (T70) Z/P: 12,4 mN·m²/g

Z/Paa/E 13,4 “

Zero-spanvetoindeksi (T70), määstä arkista mitattuna:

Z/P 104 N·m/g

20

Z/Paa/E 106 “

Kuten taulukosta käy ilmi, massojen viskositeetit ovat keksinnön mukaisen käsittelyn jälkeen noin 40-90 viskositeettiyksikköä korkeammat kuin vertailumassan (Z-P-massat).

25

Esimerkki 4

Boorihydrin (R-vaihe) ja peretikkahapon (Paa-vaihe) vaikutukset on vertailtu samalla otsonoidulla massalla (otsoniannos oli 5 kg/BDt). Boorihydridi- ja peretikkahappo-annokset olivat 0, 2,5, 5, 7,5 ja 10 kg/BDt. Loppuvalkaisu suoritettiin vetyperoksidilla (P-vaihe).

30

Massojen viskositeetti-arvot em. pelkistävän (R) ja hapettavan, keksinnön mukaisen (Paa) vaiheiden jälkeen on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Pelkistävän (boorihydridi, R-vaihe) ja keksinnön mukaisen hapettavan kemikaalin (peretikkahappo, Paa-vaihe) vaikutukset Z-massan ominaisuuksiin. Lähtömassan O/OQ(PO)-massan kappaluku. 7,3, vaaleus 72,8% ja viskositeetti 790 ml/g.

NaBH ₄ tai Paa annos/BDt	Kappa- luku.	Vaaleus %	Viskosi- tetti ml/g	Kappa-luku	Vaaleus %	Viskositeetti ml/g
	Z/RP	Z/RP	Z/RP	Z/PaaP	Z/PaaP	Z/Paa/P
0,0	1,9	88,1	610	2,1	87,3	630
1,0	2,1	87,4	620	2,1	87,4	670
2,5	1,9	88,8	640	2,1	87,6	670
5,0	1,9	89,1	660		88,2	660
10,0	1,9	89,4	660	1,7	88,2	670

Kuten taulukosta 9 käy ilmi, boorihydridi (R-vaihe) ja peretikkahappo (Paa-vaihe) delignifioivat otsonoitua massaa ja poistavat sen alkalilabiilisuutta yhtä tehokkaasti.

Esimerkki 5

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan hyödyntää ympäristönystävällisissä prosesseissa tavoitteena valkaisimon vesikiertojen sulkeminen ilman kelatointi- ja/tai happamia suodoskäsittelyjä. Otsonin ja peretikkahapon yhteiskäyttöä samassa vaiheessa kokeiltiin sekvensseissä: O-O-Paa/Z/Paa- och O-O-Z/Paa/E. Koska näissä valkaisusekvensseissä peroksidivaihetta (P tai PO) ei käytetä lainkaan, erillistä kelatointivaihetta eikä siitä aiheutuvia erikoiskäsittelyjä tarvita. Em. mainitun sekvenssin etuna on lisäksi, että rikin määrä tehtaan talteenot-toprosessa ei kasva, koska pH:n säätäminen tehdään rikkihapon sijasta peretik-

kahapolla. Valkaisutulokset on esitetty taulukossa 10.

**Taulukko 10. Ympäristönystävällisten O-O-Paa/Z/Paa- och O-O-Z/Paa/E-
valkaisu-sekvenssien tulokset . Lähtömassan (OO)-massan kappaluku 8,2,
5 vaaleus 51,7% ja viskositeetti 780 ml/g.**

Sekvenssi	Kemikaaliannokset/kulutukset kg/BDt	Kappa luku	Vaaleus %	Visk. ml/g
Paa/Z/Paa/E	O, 6/5,2, Paa 15/14,8, 20/19,9, NaOH 35	1,5	81,2	500
Z/Paa/E	O, 6/4,6, Paa: 20/19,9, NaOH 22	1,8	79,3	530

10

Kuten taulukosta 10 käy ilmi, molemmilla sekvensseillä saavutetaan matala kappaluku ja siten hyvä vaaleuden stabiilisuus.

Kappa number

PO-pulp

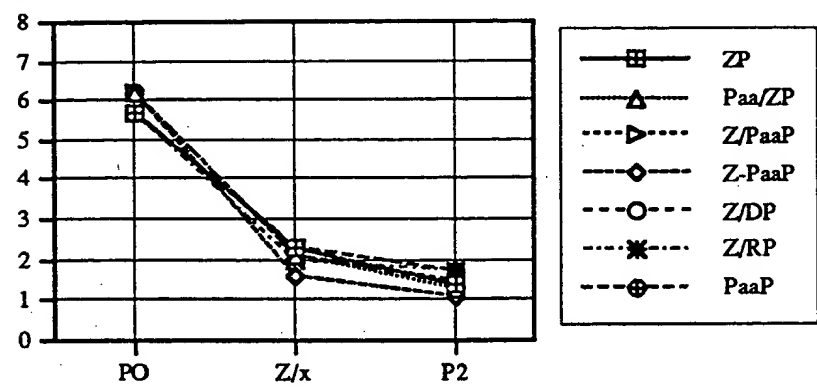


FIG. 1

Brightness, %

PO-pulp

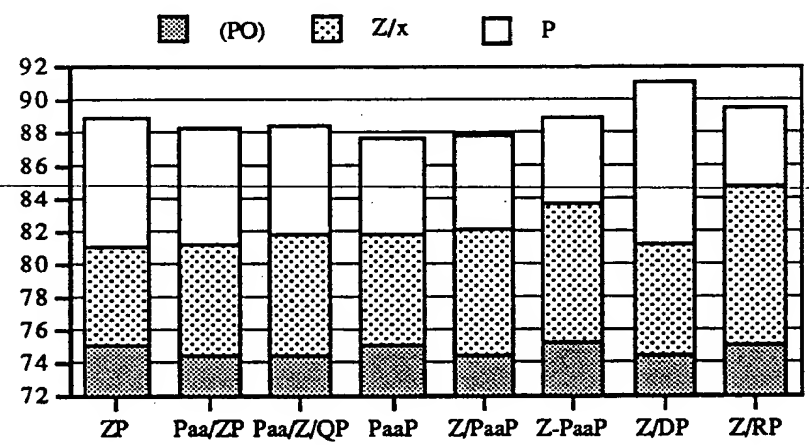


FIG. 2

H₂O₂ consumption, kg/BDt

PO-pulp

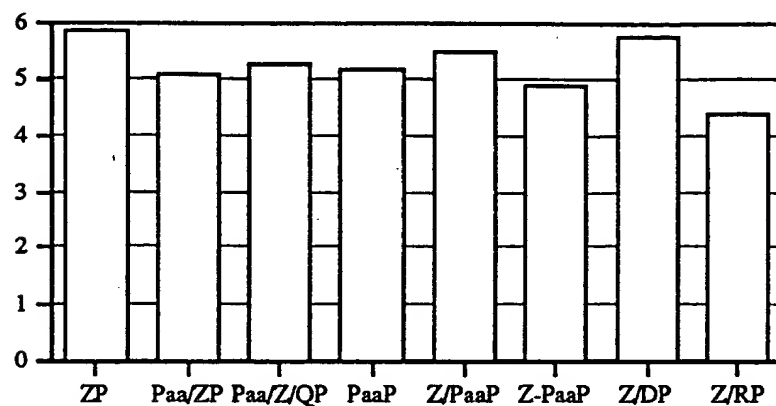


FIG. 3

Tear Index at T70, mN·m²/g

PO-pulp

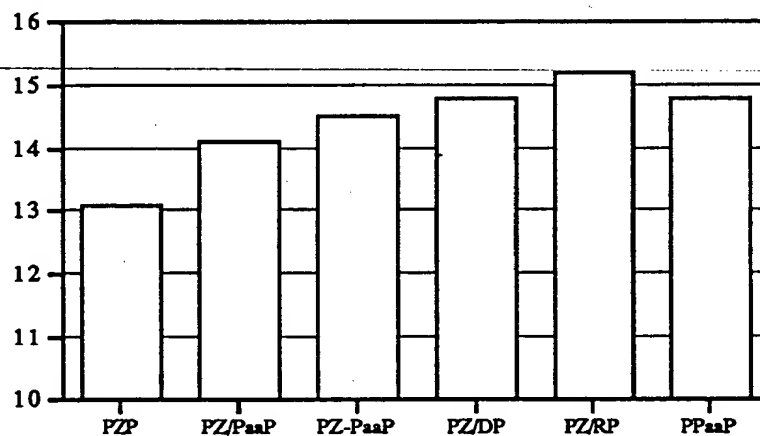


FIG. 4

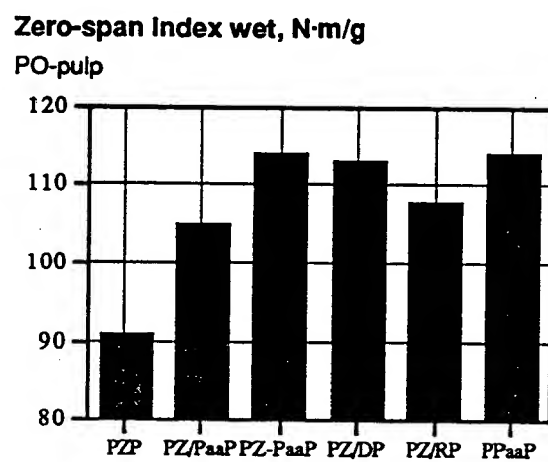


FIG. 5